

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-355165

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 11-169890

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.1999

(72)Inventor : IKEDA KENJI

(54) HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat sensitive recording material having improved runnability and flaw resistance without adherence of a scum to a thermal recording head and having head characteristics while holding glossiness or more particularly excellent rub resistance and lubricity to the head.

SOLUTION: In the heat sensitive recording material comprising a thermal recording layer and a protective layer provided on a support, in the case of printing the material by an applying energy of 120 mJ/m², a surface roughness (Ra value) of a printed surface of the material is 0.7 µm or below or the protective layer contains at least a long chain alkylether modified polyvinyl alcohol, a wax or the like, and inorganic ultrafine particles each having a mean primary particle size of 0.1 µm or below.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.05.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-355165

(P2000-355165A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 4 1 M	5/26	B 4 1 M 5/18	1 0 1 E 2 H 0 2 6
			E
			Z
			1 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平11-169890

(22) 出願日 平成11年6月16日 (1999. 6. 16)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 池田 賢治

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム (参考) 2H026 AA28 CC05 DD32 DD34 DD55

FF11

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 光沢性を維持しつつ、ヘッド特性、詳細には、感熱記録ヘッドとの耐摩擦性、潤滑性に優れ、感熱記録ヘッドへのカス付着がなく、走行性および耐傷性を向上させた感熱記録材料を提供すること。

【解決手段】 1) 支持体上に感熱記録層と保護層とを設けた感熱記録材料において、感熱記録材料を印加エネルギー 120 mJ/m^2 で印画した場合に、印画後の感熱記録材料の印画面の表面粗さ (Ra 値) が $0.7 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする感熱記録材料、2) 保護層が、少なくとも長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールと、ワックス類と、平均一次粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の無機超微粒子とを含有することを特徴とする感熱記録材料。

【特許請求の範囲】

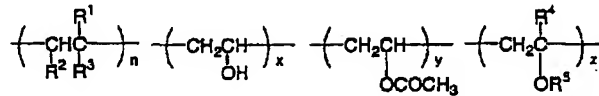
【請求項1】 支持体上に感熱記録層と保護層とを設けた感熱記録材料において、感熱記録材料を印加エネルギー120mJ/m²で印画した場合に、印画後の感熱記録材料の印画面の表面粗さ(Ra値)が0.7μm以下であることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】 感熱記録材料の印画前の表面粗さ(Ra値)が1.0μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料。

【請求項3】 印画後の印画面の光沢度が、JIS Z 10-8741で規定される光沢度(20度)が40%以上であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の感熱記録材料。

【請求項4】 支持体上に感熱記録層と保護層とを設け*

一般式(A)



(式中、R¹は水素原子、メチル基、または-CH₂-C O₂Mを表し、R²は水素原子、または-CO₂Mを表し、R³は水素原子、-CO₂M、アミノ基、アミド基、置換アミド基、ヒドロキシ基、グリシジル基、スルホン酸基、ポリエチレンオキサイド基、ポリプロピレンオキサイド基、またはこれらの官能基を有する基を表し、R⁴は水素原子またはメチル基を表し、R⁵は炭素原子数8~20のアルキル基を表す。Mは水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、Na、K、またはLiを表す。n、x、y、zはそれぞれ重合度を表す。)

【請求項7】 前記ワックス類が、カルナバワックスであることを特徴とする請求項4ないし請求項6のいずれか1項に記載の感熱記録材料。

【請求項8】 前記保護層が、少なくとも長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールと他の水性バインダーとを用いて形成されたものであることを特徴とする請求項4ないし請求項7のいずれか1項に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感熱記録材料に係り、さらに詳しくは、支持体上に感熱記録層及び保護層を有する感熱記録材料であって、透明性、光沢性、耐熱性、耐光性に優れ、かつ、感熱記録ヘッドとの耐摩擦性、潤滑性に優れた保護層を有することにより感熱記録ヘッド等における粘着、カス付着がなく、耐傷性に優れた感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】感熱記録はその記録装置が簡便で信頼性

* た感熱記録材料において、保護層が、少なくとも長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールと、ワックス類と、平均一次粒径0.1μm以下の無機超微粒子とを含有することを特徴とする感熱記録材料。

【請求項5】 前記長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが、炭素原子数8~20のアルキルエーテル変性ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項4に記載の感熱記録材料。

【請求項6】 前記長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが、下記の一般式(A)からなるポリマーであることを特徴とする請求項4に記載の感熱記録材料。

【化1】

が高くメンテナンスが不要であることから近來発展してきており、その感熱記録材料としては従来から電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用したもの、ジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用したものなどが広く知られている。感熱記録材料として、近年、(1)発色濃度および発色感度(2)発色体の堅牢性等の特性改良に対する研究が鋭意行われている。しかしながら、感熱記録材料は太陽光に長時間曝されたり、事務所等で長期間にわたり掲示されたりしたときに、光により地肌部が着色し、画像部が変色あるいは褪色する欠点を有していた。この地肌部の着色や、画像部の変色や褪色を改良するために種々の方法が提案されてきたが、必ずしも十分な結果が得られていない。

【0003】一方、感熱記録システムは、ファクシミリ、プリンター、ラベル等の多分野において、ニーズが拡大している。それに伴い、より高性能な感熱記録材料が求められている。感熱記録材料は感熱記録ヘッドにより画像様に加熱して画像記録を行うが、印画故障の無いスムーズな印画、光沢性のよい良質の画像を得る上で、感熱記録ヘッドとの動摩擦をある値以上に低下させることが要求される。特に、フルカラーの感熱記録材料の場合には、支持体に近い層にまで十分サーマルヘッドからの熱を与えようとする、表面の保護層には相当高いエネルギーレベルの熱が加わることになり、表面は荒れ、光沢性が著しく低下する傾向がある。そこで、従来、感熱記録材料に耐摩擦性、潤滑性を付与するために、ワックス類(例えば、ステアリン酸亜鉛等)及びマツト剤、顔料等を使用していた。しかし、このような手段では、耐摩擦性、潤滑性の改良は必ずしも十分ではなく、しかも感熱記録材料が反射材料の場合はその透明性

及び光沢性の低下（感熱記録材料が透過材料の場合はそのヘイズ度の増大）を招き、また、これらの成分が感熱記録ヘッド、印画表面等に融着し、カス付着、光沢ムラ等の故障が生じるといった欠点を有していた。

【0004】

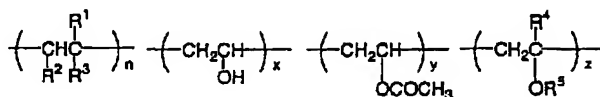
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光沢性を維持しつつ、ヘッド特性、詳細には、感熱記録ヘッドとの耐摩擦性、潤滑性に優れ、感熱記録ヘッドへのカス付着がなく、走行性および耐傷性を向上させた感熱記録材料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記した目的を達成するために鋭意検討した結果、印画後の感熱記録材料の表面が特定の表面粗さを有している場合に、前記課題が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の上記目的は以下の感熱記録材料を提供することにより解決される。

(1) 支持体上に感熱記録層と保護層とを設けた感熱記録材料において、感熱記録材料を印加エネルギー 120 mJ/m^2 で印画した場合、印画後の感熱記録材料の印画面の表面粗さ (Ra) が $0.7 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする感熱記録材料。上記のごとき印画面の表面粗さを有する感熱記録材料は、光沢性を維持しつつ、感熱記録ヘッドとの耐摩擦性、潤滑性に優れ、感熱記録ヘッドへのカス付着がなく、走行性および耐傷性等（ヘッド特性）が優れている。

一般式 (A)



【0007】（式中、 R^1 は水素原子、メチル基、または $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ を表し、 R^2 は水素原子、または $-\text{CO}_2\text{M}$ を表し、 R^3 は水素原子、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、アミノ基、アミド基、置換アミド基、ヒドロキシ基、グリシジル基、スルホン酸基、ポリエチレンオキサ이드基、ポリプロピレンオキサイド基、またはこれらの官能基を有する基を表し、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 は炭素原子数 $8 \sim 20$ のアルキル基を表す。Mは水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、Na、K、またはLiを表す。n、x、y、zはそれぞれ重合度を表す。）

(7) 前記保護層が、少なくとも長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールと他の水性バインダーとを用いて形成されたものであることを特徴とする前記(4)ないし(6)のいずれか1に記載の感熱記録材料。

(8) 前記保護層が、少なくとも長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールと他の水性バインダーとを用いて形成されたものであることを特徴とする前記(4)

* (2) 感熱記録材料の印画前の表面粗さ (Ra) が $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記(1)に記載の感熱記録材料。

(3) 印画後の印画面の光沢度が、JIS Z-8741で規定される光沢度(20度)で40%以上であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の感熱記録材料。

(4) 支持体上に感熱記録層と保護層とを設けた感熱記録材料において、保護層が、少なくとも長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールと、ワックス類と、平均一次粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の無機超微粒子とを含有することを特徴とする感熱記録材料。保護層を上記のごとき成分から構成すると、前記(1)の印画後の表面粗さを有する感熱記録材料を効率的に得ることができる他、前記の光沢性およびヘッド特性をバランスよく達成することができる。

(5) 前記長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが、炭素原子数 $8 \sim 20$ のアルキルエーテル変性ポリビニルアルコールであることを特徴とする前記(4)に記載の感熱記録材料。

(6) 前記長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが、下記的一般式(A)からなるポリマーであることを特徴とする前記(4)に記載の感熱記録材料。

【0006】

【化2】

ないし(7)のいずれか1に記載の感熱記録材料。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の感熱記録材料は、上記のように、印加エネルギー 120 mJ/m^2 で印画した場合において、印画後の感熱記録材料の印画面の表面粗さ (Ra) が $0.7 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。すなわち、本発明は、印画後の感熱記録材料の表面粗さが特定の値以下であると、光沢を維持しつつ、耐傷性、走行性、サーマルヘッドへのカス付着などのヘッド特性を向上させることができるという知見に基づいている。また、印画後の表面粗さだけでなく、印画前の表面粗さが $1.0 \mu\text{m}$ 以下である場合には、印画後の表面粗さが $0.7 \mu\text{m}$ 以下のものを作製しやすく好ましい。さらに、印画面の光沢度が、JIS Z-8741で規定される光沢度(20度)で40%以上であることが好ましい。ここで、表面粗さ (Ra) は三次元非接触粗さ計（ミツトヨ製：Surftest-501）で測定する。三次元非接触粗さ計による表面粗さの測定は以下の

手順に従って行う。

(1) 試料の準備

試料を2cm×2cmの大きさに切り、スライドガラス上に測定面を上にして両面テープで固定する。

(2) 測定

測定条件は、測定範囲を4mmに選択し、また、断面形状曲線測定用としてX軸を4096μm(ピッチ1μm)、Y軸を10μm(ピッチ10μm)、および測定レンジ30μmを選択し、測定を行う。

(3) データ処理

測定終了後、CRT画面上のRaを選択する。High pass=1000、low pass=0を選び、Ra値を計算する。本発明の感熱記録材料は反射型でも透明型でも優れた特性を発揮するものであり、特に透明な感熱記録材料に適用した場合には、透明性などに優れている。上記のごとき、表面粗さを有する感熱記録材料は、たとえば、保護層を、少なくとも長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコール、ワックス類、および平均一次粒径0.1μm以下の無機超微粒子を含む層によって形成することにより効率的に作製することができる。他、前記の光沢性およびヘッド特性をバランスよく達成することができる。

【0009】本発明で使用する長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールは、炭素原子数8~20のアルキルエーテル変性ポリビニルアルコールであることが好ましく、さらに前記一般式(A)からなるポリマーであることがより好ましい。前記一般式(A)中、R¹は水素原子、メチル基、または-CH₂CO₂Mを表し、R²は水素原子、または-CH₂CO₂Mを表し、R³は水素原子、-CO₂M、アミノ基、アミド基、置換アミド基、ヒドロキシ基、グリシジル基、スルホン酸基、ポリエチレンオキサライド基、ポリプロピレンオキサライド基、またはこれらの官能基を有する基を表し、R⁴は水素原子またはメチル基を表す。R¹、R²、R³が水素原子でありR⁴が-CH₂CO₂Mの組合せ、または、R²、R³が水素原子でありR⁴が-CH₂CO₂MでありR¹が-CO₂Mの組合せが好ましい。

【0010】Mは水素原子、アルキル基、アリール基、アラキル基、Na、K、またはLiを表す。R⁵は長鎖アルキル基、即ち、炭素原子数8~20のアルキル基を表す。アルキル基は直鎖でも分岐でもよく、また、アリール基等の置換基を有していてもよい。この中でも、炭素数8~16のアルキル基が潤滑性の点でより好ましく、炭素原子数12のドデシル基が特に好ましい。n、x、y、zはそれぞれ重合度を表す。nは0~20が好ましく、0~10がより好ましい。nの値が大きい場合には、酸性基が増加しゼラチンとの相溶性が良好化する。Tg(ガラス転移点)以下のガスバリア性等、ポリビニルアルコールの特性を引き出すことができる点で、xは60~99が好ましく、75~95がより好ましい。

yは0~20が好ましい。zは、感熱記録ヘッドとの耐摩擦性、潤滑性の点で大きい方が好ましいが、溶解性、水溶液の粘度の点で限度があり、n、x、y、zの総和に対し、0.5~10%の値が好ましく、より好ましくは1~5%である。

【0011】これらの長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールのTgとしては、50℃以上、好ましくは60℃以上である。Tg(ガラス転移点)が50℃未満の場合、耐傷性が低下し、好ましくない。

10 【0012】本発明の感熱記録材料における保護層には、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが50重量%以上、好ましくは80重量%以上含有される。長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールの含有量が50重量%未満では、上記した長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールによる特性が十分に発揮されない。

20 【0013】本発明の長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールを用いた保護層の表面には長鎖アルキル基が配向され易い。このような表面は対感熱ヘッドの動摩擦を低下させ、印画故障が無くなり、印画面の平滑性(光沢性)の向上、発色濃度の向上が可能となる。また、表面の静摩擦及び動摩擦の低下はプリンターでのメディアの走行性を良好なものとする。さらに、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコール系の特徴である耐光性、被膜強度に優れるという特性を発揮するとともに、表面に疎水性基が配向していることから耐水性も向上する。

30 【0014】保護層においては、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールの他に必要に応じ他の水性バインダー成分を併用してもよく、他の水性バインダー成分としては、シリコン変性ポリマー、ゼラチン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、でんぷん類、寒天、κ-カラギナン、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、エチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等が挙げられる。

40 【0015】これらの水性バインダーの中でも、シリコン変性水性ポリマー及びエチレン変性ポリビニルアルコールが好ましい。前記シリコン変性水性ポリマーの具体例としては特願平9-7060号に記載のものが挙げられる。中でも、幹ポリマーにポリビニルアルコールを用いたシリコンブロック変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。また、エチレン変性ポリビニルアルコールについては後述する。

50 【0016】セット乾燥可能な水溶性ポリマーとして好適なポリマーとしては、ゼラチン等の蛋白質、カラギナン、寒天等の多糖類、ポリビニルアルコール系化合物等が挙げられ、ポリビニルアルコール系化合物の場合、ポ

7
リビニルアルコール系化合物とゲル化剤としてのほう酸またはその塩と併用することによってセット乾燥可能な水溶性ポリマーとして使用することができる。

【0017】他の水性バインダーとしては、合成ゴムラテックスあるいは合成樹脂エマルジョン等も使用することもできる。これらの重合体のラテックス及びエマルジョンを構成する単量体としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、ビニルエステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸ジエステル、アクリルアミド類、メ

10
タクリルアミド類、ビニルエーテル類、スチレン類、アクリロニトリル等が挙げられる。
【0018】これらの単量体について更に具体例を示すと、アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アセトキシエチルアクリレート、フェニルアクリレート、2-メトキシアクリレート、2-エトキシア

20
クリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート等が挙げられる。
【0019】本発明におけるワックス類としては、ポリオレフィンワックス類、エステルワックス類、アミドワックス類、脂肪酸類、天然ワックス類等を用いることができる。中でもカルナバワックスが好ましい。また、保護層塗液中のカルナバワックス粒子の乳化粒径は1~10 μm であることが好ましい。

【0020】本発明において無機超微粒子とは、平均一次粒径が0.1 μm 以下の無機微粒子を指し、平均一次粒径が0.1 μm であれば特に制限はないが、分散液での最大粒径(分散液中での粒径分布の大きい方のしきい値)が0.5 μm 以下が好ましく、0.4 μm 以下がより好ましく、0.35 μm 以下が特に好ましい。また、分散液での粒子径が0.35 μm 以上の(凝集)粒子の頻度が5%以下、好ましくは1%以下であり、0.25 μm 以上の(凝集)粒子の頻度が5%以下であることが特に好ましい。なお、粒子径は公知の方法、例えばCOULTER N4型サブミクロン粒径分析装置(日科機)などにより測定することができる。

【0021】本発明で使用する無機超微粒子としては、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化ジルコニウム、コロイダルシリカ、又はアルミナの無機超微粒子が好ましく、硫酸バリウム、コロイダルシリカ、およびアルミナがさらに好ましい。中でも硫酸バリウムが特に好ましい。無機超微粒子としては、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化ジルコニウム、コロイダルシリカ、及びアルミナからなる群から選ばれた少なくとも一種であることが好ましく、コロイダルシリカ、硫酸バリウム、及びアルミナが特に

好ましい。

【0022】また、上記無機超微粒子は、それぞれ単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。無機超微粒子として、コロイダルシリカを用いる場合には、コロイダルシリカは特に活性が高いため、多層同時塗布を行う際に組合せによっては他層の化合物との相互作用により塗布ムラを生じ、得られる感熱記録材料の表面平滑性が損なわれる場合がある。従って、コロイダルシリカを用いる場合には、コロイダルシリカと他の無機超微粒子とを併用するのが好ましく、その配合割合(コロイダルシリカ/他の無機超微粒子)は重量比で1/9~6/4が好ましく、2/8~5/5の配合割合がさらに好ましい。また、併用する無機超微粒子の組合せとしては、コロイダルシリカと硫酸バリウムとの組合せが好ましく、コロイダルシリカと硫酸バリウムとを2/8~5/5の配合割合で併用するのがより好ましい。

【0023】本発明に好適に使用しうる平均粒子径が0.1 μm 以下の無機超微粒子としては、例えば表1に示したものが市販品としても入手可能である。

【0024】

【表1】

微粒子材料	商品名	製造元
硫酸バリウム	BARIFINE BF-21	堺化学工業
硫酸バリウム	BARIFINE BF-20	堺化学工業
酸化ジルコニウム	NZR-A	日産化学
酸化亜鉛	FINEX-75	堺化学工業
酸化チタン	TTO-55	石原産業
シリカ		日本アエロジル

【0025】本発明において、無機超微粒子の保護層への添加量は0.01~1 g/m^2 であり、バインダー(シリコーン変性ポリマーを含む)に対して1~100重量%、好ましくは5~50重量%である。0.01 g/m^2 より少ないと無機超微粒子の添加効果が不十分になり、1 g/m^2 を超えると光沢性が低下する場合がある。

【0026】本発明の保護層を形成するための塗布液に、この無機超微粒子を配合する方法としては、微粒子同士の凝集を防止し、樹脂粒子表面への均一な吸着を達成するために、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコールのような水性分散樹脂とともに樹脂溶液として配合する方法、コロイド分散物を各種ミル等で調製したのち配合する方法などを採用することが、効果及び製造上の観点から好ましい。

【0027】保護層においては、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールの他に必要に応じ他の水性バインダー成分を併用してもよく、他の水性バインダーとしては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、でんぷん類、寒天、

K-カラギナン、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、エチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等が挙げられる。

【0028】これらの高分子の中でも、地肌部及び印刷面において表面平滑性が高く、光沢性に優れる点で、セット乾燥可能な水溶性ポリマーが好適である。セット乾燥可能な水溶性ポリマーとは、加熱時（例えば、40℃前後）では所定の粘度を呈して塗布が可能となり、その後冷却（例えば、5℃～15℃）すると粘度が上昇し流動状態が停止してゲル化する水溶性ポリマーを意味する。水性バインダーとしては、合成ゴムラテックスあるいは合成樹脂エマルジョン等を使用することもできる。これらの重合体のラテックス及びエマルジョンを構成する単量体としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、ビニルエステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸ジエステル、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエーテル類、スチレン類、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0029】これらの単量体について更に具体例を示すと、アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アセトキシエチルアクリレート、フェニルアクリレート、2-メトキシアクリレート、2-エトキシアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート等が挙げられる。

【0030】メタクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0031】クロトン酸エステルとしては、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル等が挙げられる。ビニルエステルとしては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、安息香酸ビニル等が挙げられる。

【0032】マレイン酸ジエステルとしては、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル等が挙げられる。フマル酸ジエステルとしては、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル等が挙げられる。イタコン酸ジエステルとしては、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル等が挙げられる。

【0033】アクリルアミド類としては、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、n-ブチルアクリルアミド、tert-ブチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、2-メトキシエチルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド等が挙げられる。

【0034】メタクリルアミド類としては、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、n-ブチルメタクリルアミド、tert-ブチルメタクリルアミド、2-メトキシメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0035】ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノビニルエーテル等が挙げられる。スチレン類としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル、2-メチルスチレン等が挙げられる。

【0036】これらの単量体により構成される重合体は、単独重合体でも共重合体でもよい。アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸の二元又は三元共重合体；スチレン類とブタジエンの共重合体が好ましく用いられる。

【0037】水性バインダーを構成する高分子のT_g（ガラス転移点）は、150℃以下、好ましくは0℃～130℃、特に好ましくは40℃～100℃である。

【0038】また、シリコン変性ポリマーおよび／または水性バインダーと架橋反応する架橋剤を併用することが望ましく、また、シリコン変性ポリマーおよび／または水性バインダーは、官能基としてカルボキシ基、アミノ基、アンモニウム塩基、ヒドロキシ基、スルフィニル酸（又はその塩）基、スルホン酸（又はその塩）基、あるいはグリシジル基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有することが望ましい。

【0039】上記した架橋剤としては、例えば、ビニルスルホン系化合物、アルデヒド系化合物（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド等）、エポキシ系化合物、オキサジン系化合物、トリアジン系化合物、特開昭62-234157号公報に記載の高分子硬膜剤、メチル化メラミン、ブロックドイソシアネート、メチロール化合物、カルボジイミド樹脂等を使用することができる。

【0040】これらの架橋剤の中でも、ビニルスルホン系化合物、アルデヒド系化合物、エポキシ系化合物、オキサジン系化合物、トリアジン系化合物、特開昭62-234157号公報に記載の高分子硬膜剤が好適であ

る。

【0041】また、変性ポリビニルアルコールの中では、特にシラノール変性ポリビニルアルコールが好ましく、これはそれ自体で耐水性等を向上させることができるが、耐水性をさらに向上させるためにシラノール変性ポリビニルアルコールと共に架橋剤及びその反応を促進する触媒の使用が有効である。

【0042】具体的な架橋剤としては、下記のものが挙げられる。エポキシ化合物としては、2官能以上のものが使用でき、例えば、ジプロモフェニルグリシジルエーテル、ジプロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エポキシクレゾールノボラック樹脂のエマルジョン、変性ビスフェノールA型エポキシエマルジョン、アジピン酸ジグリシジルエステル、*o*-フタル酸ジグリシジルエステル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールSグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエーテル、グリシジルフタルイミド、プロピレンポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノール(EO)、グリシジルエーテル、*p*-ターシャリブチルフェニルグリシジルエーテル、ラウリルアルコール(EO)、グリシジルエーテル、炭素数12~13のアルコール混合物のグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレンポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジールトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等が挙げられ、これらのエポキシ化合物の中でも特にグリシジルエーテル類が好適である。

【0043】本発明に有効なエポキシ化合物のエポキシ当量は70~1000WPEが望ましい。エポキシ当量が1000WPEを超えると、耐水性を付与するのが困難となり、好ましくない。

【0044】ブロックドイソシアネートとは、イソシアネートの末端イソシアネート基をブロック剤でマスクした化合物をいう。ブロックドイソシアネートとしては、例えば、(a)イソシアネート化合物の末端にカルバモイル・スルホネート基($-\text{NHCO}_2\text{SO}_3^-$)からなる親水性基のブロック体が形成され、活性イソシアネート基をブロックしたもの、(b)イソプロピリデンマロネートを用いて活性イソシアネート基をブロックしたもの(このブロックドイソシアネートは、HDIイソシ

アヌレートとイソプロピリデンマロネートとトリエチルアミンとの反応で得られる。)、(c)フェノール類で活性イソシアネート基をブロックしたもの、等が挙げられる。このようなブロックドイソシアネートは、シラノール変性ポリビニルアルコールと混合、加熱することによりシラノール変性ポリビニルアルコールを架橋改質して、シラノール変性ポリビニルアルコールの耐水化を図られる。

【0045】さらにビニルスルホン化合物には、特開昭53-57257号、特開昭53-41221号、特公昭49-13563号、特公昭47-24259号等に掲載されているもの等が使用可能である。

【0046】アルデヒド系化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のモノアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド、ジアルデヒドデンプン(ジアルデヒドスターチ)等の多価アルデヒド等が挙げられ、メチロール化合物としては、メチロールメラミン、ジメチロール尿素等が挙げられる。シラノール変性ポリビニルアルコールの場合、架橋剤にはアルデヒド系化合物が特に好適である。

【0047】上記した水溶性ポリマー、重合体ラテックス又は重合体エマルジョンに対する架橋剤の使用量としては、水溶性ポリマー、重合体ラテックス又は重合体エマルジョン100重量部に対して架橋剤を1~50重量部配合することが望ましい。架橋剤の配合量が1重量部未満であると、架橋改質の程度が低く、耐水性及び耐薬品性等が不十分となり、一方、50重量部を超えると液安定性が低下し、好ましくない。

【0048】本発明の保護層塗液は、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコール、ワックス類及び無機超微粒子の他にさらに必要に応じて、他の水性バインダー、架橋剤、触媒、離型剤、界面活性剤、ワックス、撥水剤等を加えることができ、得られた保護層塗液を、感熱記録層上にバーコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、カーテンコーター等の装置を用いて塗布、乾燥して、本発明の保護層を得る。但し、保護層は記録層と同時に塗布しても構わないし、また感熱記録層塗布後、一旦感熱記録層を乾燥させ、その上に塗布しても構わない。保護層の乾燥塗布量は、 $0.1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $0.3 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ である。塗設量が大いとき著しく熱感度が低下してしまうし、あまりに低い塗設量では保護層としての機能(耐摩擦性、潤滑性、耐傷性等)を発揮できない。また、保護層塗布後、必要に応じてカレンダー処理を施しても良い。

【0049】[感熱記録層]次に、本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層について説明する。本発明の感熱記録材料は感熱記録層を1層設けてもまた複数設けてもよい。複数設ける場合には、発色に必要なエネルギーの異なる発色剤を用いることが必要である。また本

発明の感熱記録材料はフルカラーでもよく、また、モノカラーでもよいが、支持体上にジアゾニウム塩化合物、該ジアゾニウム塩化合物とカップリング反応するカプラーを含むジアゾ系発色剤とバインダーとを主成分とする感熱記録層（光定着型感熱記録層）を少なくとも一層有するものが望ましい。また感熱記録層の発色剤としては、上記のジアゾ系発色剤の他に、電子供与性染料と電子受容性化合物を含有するロイコ系発色剤、塩基性化合物と接触して発色する塩基発色系、キレート発色系、求核剤と反応して脱離反応を起こし発色する発色系等のい

ずれでもよい。
【0050】例えば、光定着型感熱記録層が、最大吸収波長 $360 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する感熱記録層と、最大吸収波長 $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着性感熱記録層とを含有する感熱記録層が好ましく挙げられる。

【0051】また、シアン、イエロー、マゼンタを含むフルカラー感熱記録層の場合、3層ともジアゾ系発色剤で形成するか、あるいは支持体に近い第一層の感熱記録層を電子供与性染料と電子受容性化合物を含有するロイコ系発色剤で形成し、第二および第三層の感熱記録層をジアゾ系発色剤で形成することができるが、フルカラーの場合、感熱記録層はシアン、イエロー、マゼンタともにジアゾ系で形成することが望ましい。

【0052】3層ともジアゾ系発色剤で構成する場合には、例えば支持体上に、最大吸収波長 $340 \pm 20 \text{ nm}$ 以下のジアゾニウム塩化合物と、該ジアゾニウム塩化合物と呈色反応をするカプラーとを含有する光定着型の第一の感熱記録層と、最大吸収波長 $360 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型の第二の感熱記録層と、最大吸収波長 $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型の第三の感熱記録層とを設けたものが好ましく挙げられる。この例において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【0053】また第一層にロイコ系発色剤を使用する場合には、例えば支持体上に、電子供与性染料と電子受容性化合物を含有する第一の感熱記録層と、最大吸収波長 $360 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型の第二の感熱記録層と、最大吸収波長 $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型の第三の感熱記録層とを設けた感熱記録層が好ましく挙げられる。

【0054】また、透明支持体上に透過型感熱記録層を塗設した感熱記録材料は、本発明の効果を発揮する上で好ましい系である。特に本発明が適用されるのに有効な感熱記録材料は、支持体上に、少なくとも最大吸収波長 $360 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型感熱記録層と、最大吸収波長 $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型感熱記録層とを有し、これらの層上に光透過率調整層を設けることが望ましい。このような感熱記録材料の場合、光透過率調整層の光定着する波長領域における光透過率が 360 nm で65%以上であり、前記定着後の光透過率が 360 nm で20%以下であることが望ましい。この場合、光照射とは、キセノンランプ強制試験器で 420 nm の波長において、 13 kJ/m^2 の光照射を行うことをいう。具体的には、Weather Ometer Ci65 (Atlas Electric Co. 製) 0.9 W/m^2 で4.0時間の光照射をいう。さらに本発明は、最大吸収波長が 340 nm 未満のジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型感熱記録層、最大吸収波長が 420 nm を超えるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型感熱記録層を有する場合にも適用される。

【0055】上で挙げた種々の感熱記録材料、特にフルカラーの感熱記録材料において、感熱記録層の上に後述する光透過率調整層及び前記の保護層を設けることが望ましい。

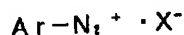
【0056】前記の複数のジアゾ系発色剤感熱記録層を含む感熱記録材料の記録方法は、まず第三の感熱記録層を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩化合物とカプラーを発色させた後、前記ジアゾニウム塩化合物が有する最大吸収波長の光を照射して第三の感熱記録層中に含まれている未反応のジアゾニウム塩化合物を分解させた。次に、第二の感熱記録層が発色するに十分な熱を加え、該層に含まれているジアゾニウム塩化合物とカプラーを発色させる。このとき第三の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。さらに前記ジアゾニウム塩化合物が有する最大吸収波長の光を照射して第二の感熱記録層に含まれているジアゾニウム塩化合物を分解定着させる。最後に第一の感熱記録層が発色する十分な熱を加えて発色させる。このとき第三および第二の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。第三の層のジアゾニウム塩化合物に対する定着処理は省略することもできる。また、第三層がロイコ系発色剤の場合にも他の2つの層のジアゾ系発色剤を含む感熱記録層を前記と同様に発色定

着させ、最後にロイコ系発色剤を含む層を加熱して発色させる。

【0057】本発明において、感熱記録層に用いられる発色成分としては、従来公知のものが使用できるが、特にジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用したもの、または電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用したものが好ましく、ジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する感熱記録層に用いられる化合物としては、ジアゾニウム塩化合物、該ジアゾニウム塩化合物と反応して色素を形成しうるカプラーのほか、ジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を促進する塩基性物質等が挙げられる。ジアゾニウム塩化合物とは以下に表される化合物であり、これらはAr部分の置換基の位置や種類によってその最大吸収波長を制御することができるものである。

【0058】

【化3】



【0059】Arはアリール基を、X⁻は酸アニオンを表す。

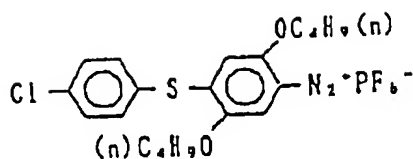
【0060】本発明におけるジアゾニウム塩化合物の具体的化合物としては、4-(N-(2-(2,4-ジ tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)

ベンゼンジアゾニウム、4-ジオクチルアミノベンゼンジアゾニウム、4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-N-エチル-N-ヘキサデシルアミノ-2-エトキシベンゾジアゾニウム、3-クロロ-4-ジオクチルアミノ-2-オクチルオキシベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-オクトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2,4-ジ tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウム、3-(2-オクチルオキシエトキシ)-4-モルホリノベンゼンジアゾニウムなどの酸アニオン塩および下記のジアゾニウム塩化合物D-1～D-5が挙げられる。また、ジアゾニウム塩化合物は、ヘキサフルオロフォスフェート塩、テトラフルオロボレート塩、1,5-ナフタレンスルホネート塩が特に好ましい。

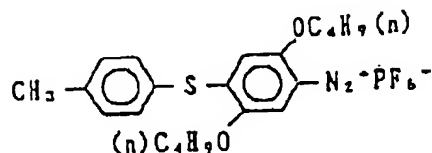
【0061】

【化4】

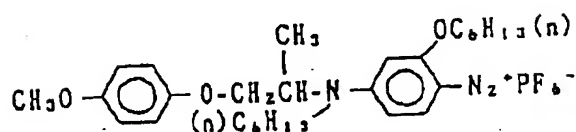
D-1



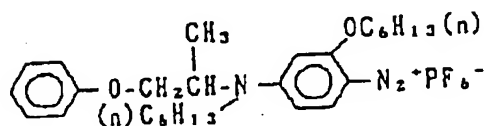
D-2



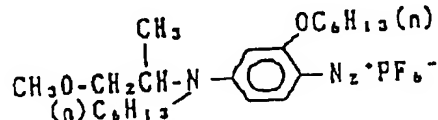
D-3



D-4



D-5



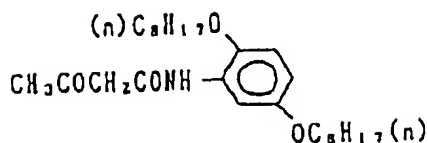
【0062】これらのジアゾニウム塩化合物のうち本発明において特に好ましい化合物としては、300～400 nmの波長の光により光分解する4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジオクチルアミノベンゼンジアゾニウム、4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-N-エチル-N-ヘキサデシルアミノ-2-エトキシベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウムや上記具体例D-3～D-5に示す化合物が挙げられる。ここでいうジアゾニウム塩化合物の最大吸収波長はそれぞれの化合物を0.1 g/m²から1.0 g/m²の塗膜にしたものを分光光度計(Shimadzu MPS-2000)により測定したものである。

【0063】本発明に用いられる上記ジアゾニウム塩と熱時反応して呈色するカプラーとしては、レゾルシン、フルルグダリン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6

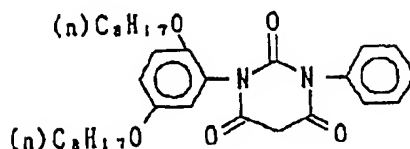
スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-ドデシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、2-クロロ-5-オクチルアセトアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2',4',6'-トリクロロフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2',4',6'-トリクロロフェニル)-3-アミノ-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラゾロン、及び以下に示すC-1～C-6の化合物等が挙げられる。これらのカプラーを2種以上併用することにより目的の発色色相を得ることもできる。

【0064】

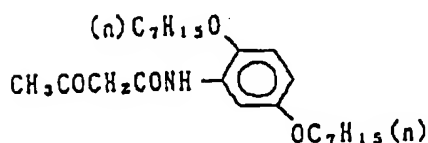
【化5】

19
C-1

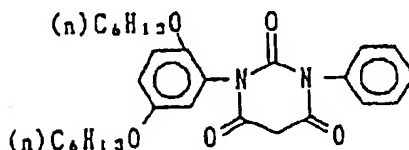
C-2



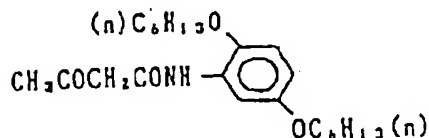
C-3



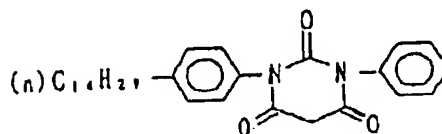
C-4



C-5



C-6



【0065】塩基性物質としては、無機あるいは有機の塩基性化合物のほか、加熱時に分解等を生じアルカリ物質を放出するような化合物も含まれる。代表的なものには、有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素およびチオ尿素さらにそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの具体例としてはトリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアリアルアミン、アリル尿素、チオ尿素、

メチルチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、2-ベンジルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾリン、2, 4, 5-トリフルイル-2-イミダゾリン、1, 2-ジフェニル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、1, 2-ジシクロヘキシルグアニジン、1, 2, 3-トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、N, N'-ジベンジルピペラジン、4, 4'-ジチオモルホリン、モルホリニウムトリクロロ酢酸塩、2-アミノベンゾチアゾール、2-ベンゾイルヒドラジノベンゾチアゾ

40

50

ールなどがある。これらは、2種以上併用することができる。

【0066】本発明で用いられる電子供与性染料前駆体としては、トリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサンテン系化合物、スピロピラン系化合物などが挙げられ、とりわけトリアリールメタン系化合物、キサンテン系化合物が発色濃度が高く有用である。これらの一部を例示すれば、

3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(即ちクリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノ)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 3-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(o-メチル-p-ジエチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン(p-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン-B-(p-クロロアニリノ)ラクタム、2-ベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-シクロヘキシルメチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-イソアミルエチルアミノフルオラン、2-(o-クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-オクチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-2-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、3-メチル-ス피ロ-ジナフトピラン、3-エチル-ス피ロ-ジナフトピラン、3, 3'-ジクロロ-ス피ロ-ジナフトピラン、3-ベンジル-ス피ロ-ジナフトピラン、3-プロピル-ス피ロ-ジベンゾピラン等が挙げられる。

【0067】電子受容性化合物としては、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステル等が挙げられる。特に、ビスフェノール類、ヒドロキシ安息香酸エステル類が好ましい。これらの一部を例示すれば、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン(即ち、ビスフェノールA)、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(即ち、ビスフェノールP)、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1, 1-(p-ヒドロ

キシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、3, 5-ジ(α-メチルベンジル)サリチル酸およびその多価金属塩、3, 5-ジ(tert-ブチル)サリチル酸およびその多価金属塩、3-α, α-ジメチルベンジルサリチル酸およびその多価金属塩、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノールなどが挙げられる。

【0068】増感剤としては、分子内に芳香族性の基と極性基を適度に有している低融点有機化合物が好ましく、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、α-ナフチルベンジルエーテル、β-ナフチルベンジルエーテル、β-ナフトエ酸フェニルエステル、α-ヒドロキシ-β-ナフトエ酸フェニルエステル、β-ナフトール-(p-クロロベンジル)エーテル、1, 4-ブタンジオールフェニルエーテル、1, 4-ブタンジオール-p-メチルフェニルエーテル、1, 4-ブタンジオール-p-エチルフェニルエーテル、1, 4-ブタンジオール-m-メチルフェニルエーテル、1-フェノキシ-2-(p-トリルオキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(p-エチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(p-クロロフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル等が挙げられる。

【0069】本発明において、上記のジアゾニウム塩化合物、該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラー、塩基性物質、および電子供与性無色染料、電子受容性化合物、増感剤の使用形態については特に限定されない。すなわち、(1)固体分散して使用する方法、(2)乳化分散して使用する方法、(3)ポリマー分散して使用する方法、(4)ラテックス分散して使用する方法、(5)マイクロカプセル化して使用する方法などがあるが、このなかでも特に保存性の観点から、マイクロカプセル化して使用する方法が好ましく、特にジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用した発色系ではジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル化した場合が、電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用した発色系では電子供与性無色染料をマイクロカプセル化した場合が好ましい。

【0070】マイクロカプセル化の方法としては、従来公知のマイクロカプセルの方法を用いることができる。すなわち、呈色剤、添加剤及びマイクロカプセル壁前駆体を水に難溶または不溶の有機溶剤に溶解し、水溶性高分子の水溶液中に添加しホモジナイザーなどを用いて乳化分散し昇温して、マイクロカプセル壁となる高分子物質を油/水界面に壁膜として形成することにより調整することができる。

【0071】上記有機溶剤としては、酢酸エステル、メ

チレンクロライド、シクロヘキサノン等の低沸点補助溶剤及び／又はりん酸エステル、フタル酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、その他のカルボン酸エステル、脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタン、塩素化パラフィン、アルコール系、フェノール系、エーテル系、モノオレフィン系、エポキシ系などが挙げられる。具体例としては、りん酸トリクレジル、りん酸トリオクチル、りん酸オクチルジフェニル、りん酸トリシクロヘキシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジラウレート、フタル酸ジシクロヘキシル、オレフィン酸ブチル、ジエチレングリコールベンゾエート、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、クエン酸アセチルトリエチル、マレイン酸オクチル、マレイン酸ジブチル、イソアミルビフェニル、塩素化パラフィン、ジイソプロピルナフタレン、1, 1'-ジトリルエタン、2, 4-ジターシャリアミルフェノール、N, N'-ジブチル-2-ブトキシ-5-ターシャリオクチルアニリン、ヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシルエステル、ポリエチレングリコールなどの高沸点オイルが挙げられるが、この中でも特にアルコール系、りん酸エステル系、カルボン酸系エステル系、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタンが好ましい。更に上記高沸点オイルにヒンダードフェノール、ヒンダードアミン等の炭化防止剤を添加してもよい。また、オイルとしては、特に不飽和脂肪酸を有するものが望ましく、 α -メチルスチレンダイマー等を挙げることができる。 α -メチルスチレンダイマーには、例えば、三井東圧化学製の商品名「MSD100」等がある。

【0072】水溶性高分子としては、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子が用いられるが、疎水性高分子のエマルジョン又は、ラテックスなどを併用することもできる。水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アミノ変性ポリビニルアルコール、イタコン酸変性ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ブタジエン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、ゼラチンなどが挙げられ、このなかでも特にカルボキシ変性ポリビニルアルコールが好ましい。疎水性高分子のエマルジョンあるいはラテックスとしては、スチレン-ブタジエン共重合体、カルボキシ変性スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などが挙げられる。この時必要に応じて従来公知の界面活性剤等を加えてもよい。マイクロカプセルの壁膜となる高分子物質の

具体例としては、例えばポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アミノアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリレート共重合体樹脂、スチレン-メタクリレート共重合体樹脂、ゼラチン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。これらのうち特に好ましい壁剤としてはポリウレタン・ポリウレア樹脂である。ポリウレタン・ポリウレア樹脂からなる壁膜を有するマイクロカプセルは、多価イソシアネート等のマイクロカプセル壁前駆体をカプセル化すべき芯物質中に混合し、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子の水溶液に乳化分散し、液温を上昇させて油溶界面で高分子形成反応を起こすことによって製造される。

【0073】ここで多価イソシアネート化合物の具体例の一部を以下に示す。例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシレン-1, 4-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート等のジイソシアネート類、4, 4', 4'-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2, 4, 6-トリイソシアネート等のトリイソシアネート類、4, 4'-ジメチルフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、2, 4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、キシレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物等のイソシアネートプレポリマー等が挙げられる。また必要に応じて二種類以上の併用も可能である。これらのうち特に好ましいものは分子内にイソシアネート基を三個以上有するものである。

【0074】マイクロカプセル化の方法において、呈色剤、添加剤及びマイクロカプセル壁前駆体を溶解させる有機溶剤としては乳化分散で示したオイルを用いることができる。また水溶性高分子についても同様である。マイクロカプセルの粒径は0.1~1.0 μm が好ましく、更に好ましくは0.2~0.7 μm の範囲である。

【0075】【光透過率調整層】光透過率調整層は、紫外線吸収剤の前駆体として機能する成分を含有しており、定着に必要な領域の波長の光照射前は紫外線吸収剤として機能しないので、光透過率が高く、光定着型感熱

記録層を定着する際、定着に必要な領域の波長を十分に透過させ、また、可視光線の透過率も高く、感熱記録層の定着に支障は生じない。この紫外線吸収剤の前駆体はマイクロカプセル中に含ませることが好ましい。本発明において、光透過率調整層に含有される化合物としては、特開平9-1928号公報に記載の化合物を用いることができる。

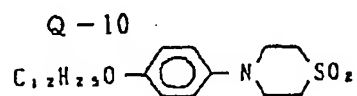
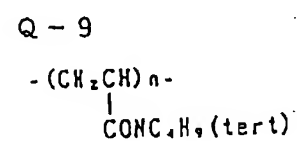
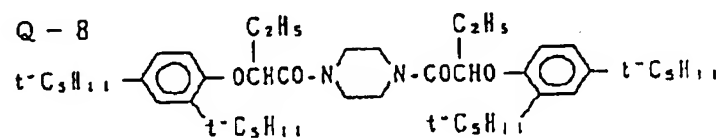
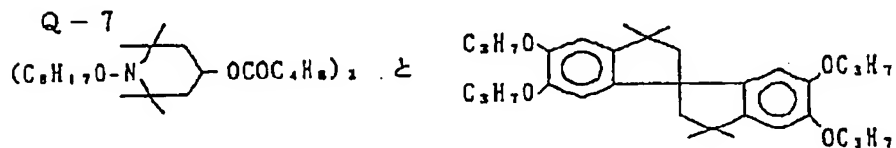
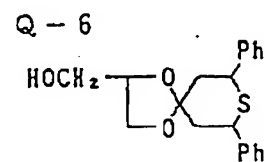
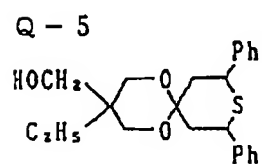
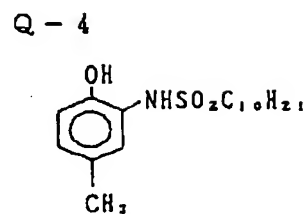
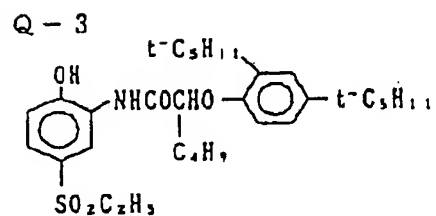
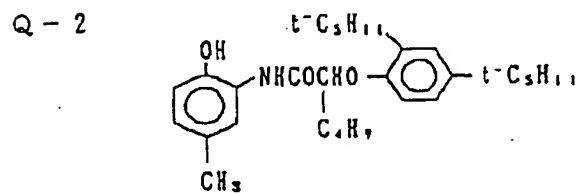
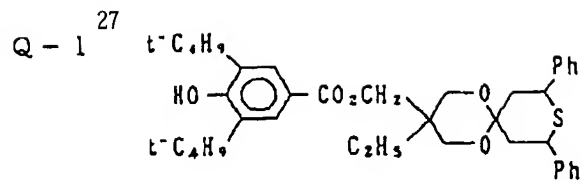
【0076】この紫外線吸収剤の前駆体は、光定着型感熱記録層の光照射による定着に必要な領域の波長の光照射が終了した後、光または熱などで反応することにより紫外線吸収剤として機能するようになり、紫外線領域の定着に必要な領域の波長の光は紫外線吸収剤によりその大部分が吸収され、透過率が低くなり、感熱記録材料の耐光性が向上するが、可視光線の吸収効果がないから、可視光線の透過率は実質的に変わらない。光透過率調整層は光定着型感熱記録材料中に少なくとも1層設けることができ、最も望ましくは光定着型感熱記録層と最外保護層との間に形成するのがよいが、光透過率調整層を保護層と兼用するようにしてもよい。光透過率調整層の特性は、光定着型感熱記録層の特性に応じて任意に選定す

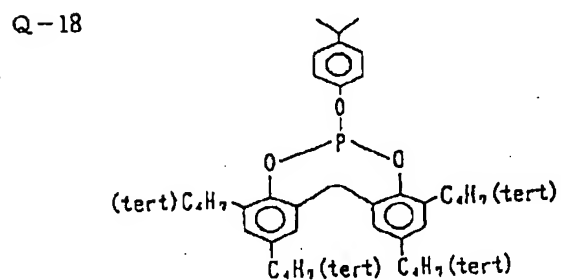
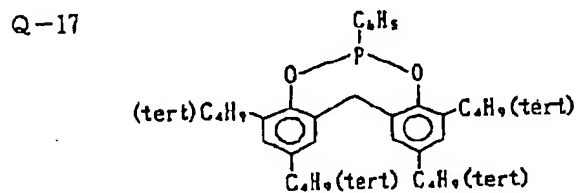
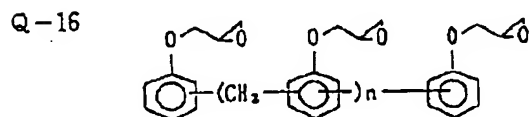
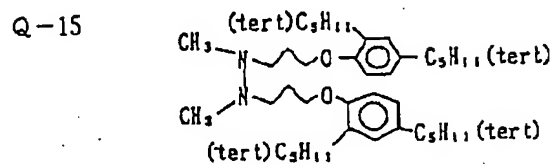
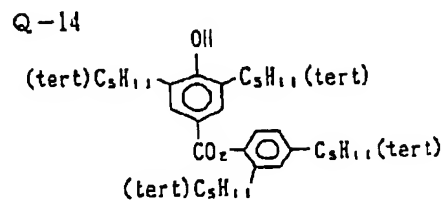
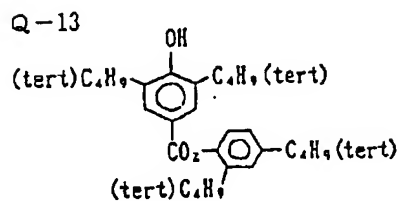
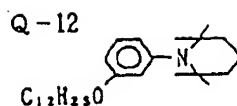
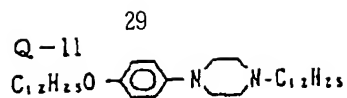
ることができる。

【0077】本発明においては耐光性を更に向上させるために以下に示す公知の酸化防止剤を用いることができ、例えばヨーロッパ公開特許第310551号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、ヨーロッパ公開特許第310552号公報、特開平3-121449号公報、ヨーロッパ公開特許第459416号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開昭63-163351号公報、アメリカ特許第4814262号、特開昭54-48535号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4980275号、特開昭63-113536号公報、特開昭62-262047号公報、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、ヨーロッパ公開特許第309402号公報、ヨーロッパ公開特許第309401号公報等に記載のものが挙げられる。具体的には次のようなものが挙げられる。

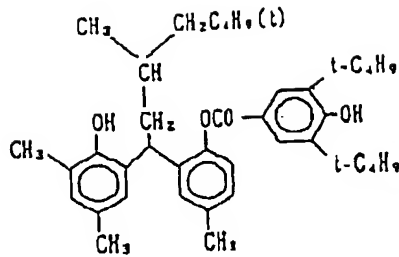
【0078】

【化6】

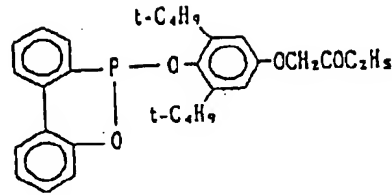




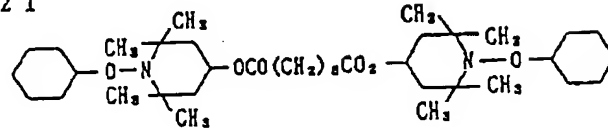
Q-19



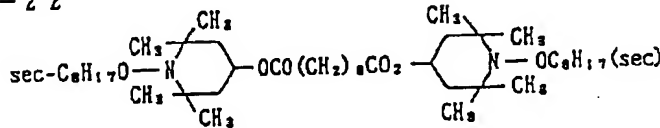
Q-20



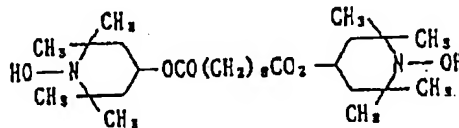
Q-21



Q-22



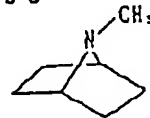
Q-23



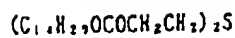
Q-24



Q-25



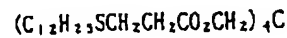
Q-26



Q-27



Q-28



【0081】更にすでに感熱記録材料、感圧記録材料として公知の各種添加剤を用いることも有効である。これらのうち酸化防止剤の一部を示すならば、特開昭60-125470号公報、特開昭60-125471号公報、特開昭60-125472号公報、特開昭60-287485号公報、特開昭60-287486号公報、特開昭60-287487号公報、特開昭62-146680号公報、特開昭60-287488号公報、特開昭62-282885号公報、特開昭63-89877号公報、特開昭63-88380号公報、特開昭63-088381号公報、特開平01-239282号公報、特開平04-291685号公報、特開平04-291684号公報、特開平05-188687号公報、特開平05-188686号公報、特開平05-110

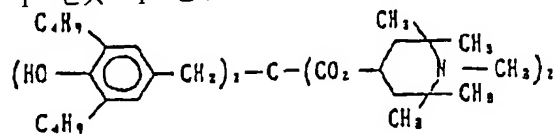
490号公報、特開平05-1108437号公報、特開平05-170361号公報、特開昭63-203372号公報、特開昭63-224989号公報、特開昭63-267594号公報、特開昭63-182484号公報、特開昭60-107384号公報、特開昭60-107383号公報、特開昭61-160287号公報、特開昭61-185483号公報、特開昭61-211079号公報、特開昭63-251282号公報、特開昭63-051174号公報、特公昭48-043294号公報、特公昭48-033212号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0082】具体例には6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル

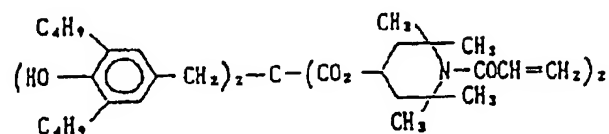
33

-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス-4-ヒドロキシフェニルプロパン、1, 1-ビス-4-ヒ

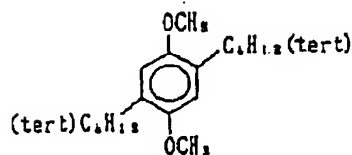
Q-29



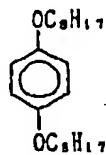
Q-30



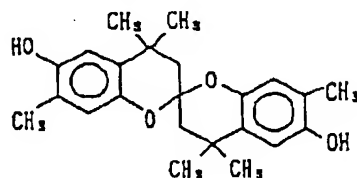
Q-31



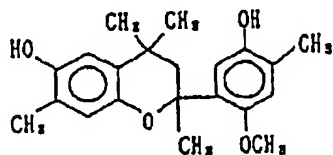
Q-32



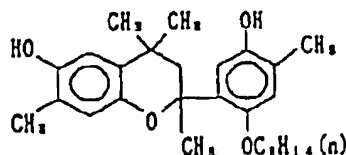
Q-33



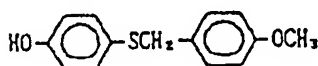
Q-34



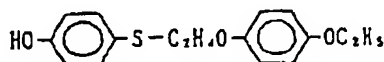
Q-35



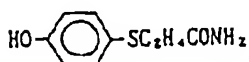
Q-36



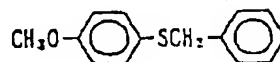
Q-37



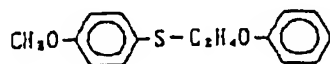
Q-38



Q-39



Q-40



【0084】

【化10】

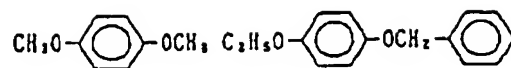
34

* ドロキシフェニル-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドールや以下に示す化合物が挙げられる。

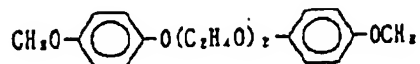
【0083】

【化9】

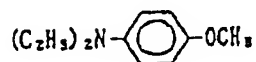
Q-41



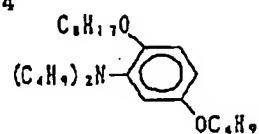
Q-42



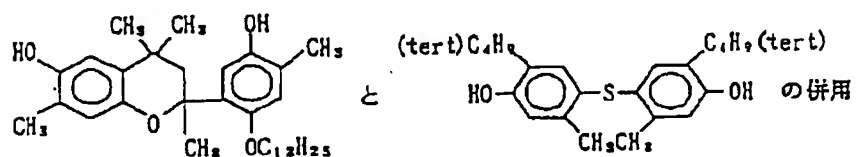
Q-43



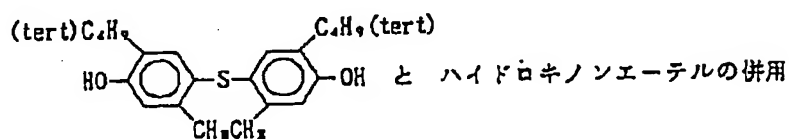
Q-44



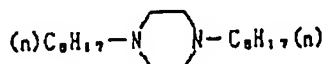
Q-45



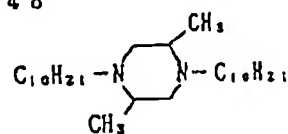
Q-46



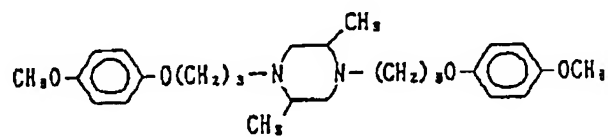
Q-47



Q-48



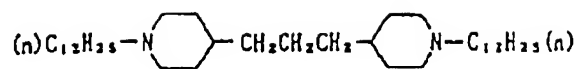
Q-49



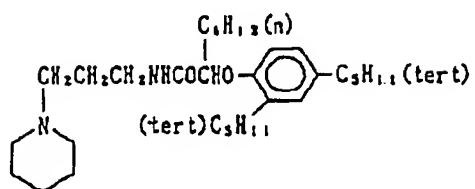
【0085】

【化11】

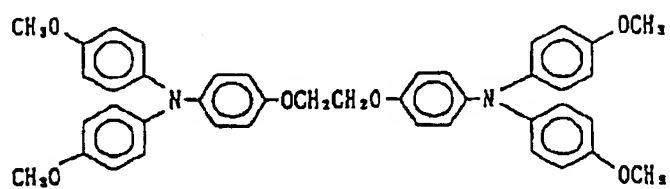
37
Q-50



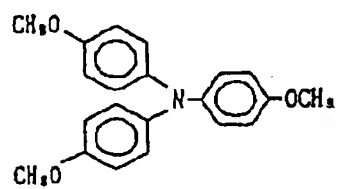
Q-51



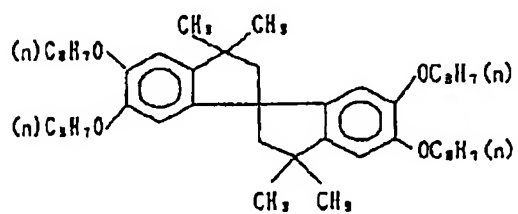
Q-52



Q-53

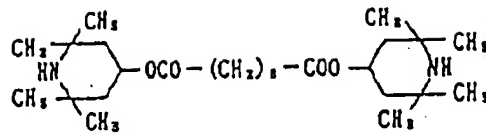


Q-54

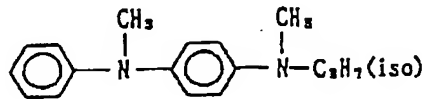


【0086】

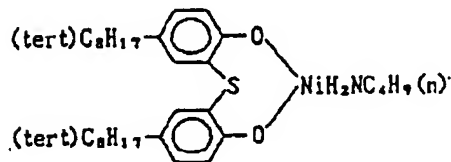
【化12】

39
Q-55

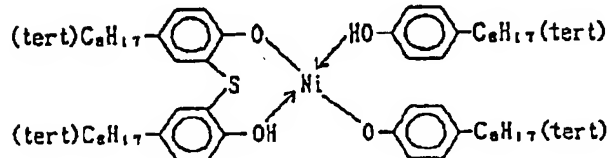
Q-56



Q-57



Q-58



【0087】これら酸化防止剤は、感熱記録層または中間層、光透過率調整層、保護層に添加することができる。これらの酸化防止剤などを組み合わせて使用する場合、例えば具体例（Q-7）、（Q-45）、（Q-46）または化合物（Q-10）と化合物（Q-13）の組合せが挙げられる。

【0088】本発明における支持体としてはプラスチックフィルム、紙、プラスチック樹脂ラミネート紙、合成紙、等を用いることができる。

【0089】本発明において、色相の異なる感熱発色層を積層する場合には、混色等を防止するため中間層を設けることができる。支持体としてラミネート紙等 O_2 透過率の高いものを用いる場合、 O_2 カット層として下塗り層を設け耐光性を改良することができる。中間層及び下塗り層には水溶性高分子化合物が用いられる。たとえばポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、スチレン-マレイン酸共重合体、ゼラチン等が挙げられる。中間層、下塗り層にはより薄層にて混色防止、耐光性を向上させるために特願平7-113825号記載の膨潤性無機層状化合物を含有させることが有効であ

る。

【0090】上記した例では、特にフルカラー感熱記録層に関して説明したが、本発明の感熱記録材料はモノカラーの感熱記録層を有する感熱記録材料としてもよい。モノカラーの感熱記録層は、少なくとも実質的に無色の発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の発色成分Bとを含有する。使用する発色成分A及び発色成分Bは、互いに接触したときに発色反応を生ずる成分であり、これらの組合わせとしては下記（イ）～（フ）のようなものを挙げるができる。

【0091】（イ）光分解性ジアゾ化合物とカプラーとの組合せ。

（ロ）電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ。

（ハ）ベヘン酸銀、ステアリン酸銀のような有機金属塩とプロトカテキン酸、スピロインダン、バイドロキノンのような還元剤との組合せ。

（ニ）ステアリン酸第二鉄、ミリスチレン酸第二鉄のような長鎖脂肪酸塩とタンニン酸、没食子酸、サリチル酸アンモニウムのようなフェノール類との組合せ。

【0092】（ホ）酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸

などのニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀塩のような有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウムのようなアルカリ土類金属硫化物との組合せ、又は前記有機酸重金属塩と、*s*-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾンのような有機キレート剤との組合せ。

(ヘ) 銀、鉛、水銀、ナトリウムの硫酸塩のような重金属硫酸塩と、*Na*-テトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素のような硫黄化合物との組合せ。

【0093】(ト) ステアリン酸第二鉄のような脂肪酸第二鉄塩と、3、4-ヒドロキシテトラフェニルメタンのような芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(チ) 蔞酸塩、蔞酸水銀のような有機酸金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコールのような有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(リ) ペラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄のような脂肪酸第二鉄塩と、チオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。

【0094】(ヌ) カブロン酸鉛、ペラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛のような有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、*N*-*α*-デシルチオ尿素のようなチオ尿素誘導体との組合せ。

(ル) ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅のような高級脂肪酸重金属塩とジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ。

(ヲ) レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成するもの。

(ワ) ホルマゼン化合物と還元剤及び／又は金属塩との組合せ。

【0095】これらの中でも、本発明においては(イ)の光分解性ジアゾ化合物とカプラーの組合せ、(ロ)の電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物の組合せ、

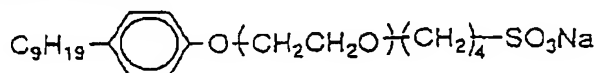
(ハ)の有機金属塩と還元剤の組合せが好ましく、

(イ)及び(ロ)の場合がより好ましく、特に(イ)の場合が好ましい。

【0096】

【実施例】以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に規定のない限り「部」は「重量部」を意味する。

界面活性剤-1



【0101】(3) シアン感熱記録層液の調製

<電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液の調製>

①A液

3-(*o*-メチル-*p*-ジメチルアミノフェニル)-3-(1'-エチル-2'-メチルインドール-3-イル)フタリド(電子供与性染料前駆体) 5部を酢酸エチ

*【実施例1】

(1) 支持体の作製

L B K P 100部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス300ccまで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部をいずれもパルプに対する絶乾重量比で添加し、長網抄紙機により坪量100g/m²の原紙を抄造、ポリビニルアルコールを1.0g/m²絶乾重量で表面サイズし、カレンダー処理によって密度1.0に調整した。

【0097】上記原紙のワイヤー面(裏面)側にコロナ放電処理を行った後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを樹脂厚30μmとなるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した(この面をウラ面と呼ぶ)。このウラ面のポリエチレン被覆面にコロナ放電処理した後、帯電防止剤として酸化アルミニウム(日産化学工業(株)製「アルミナゾル100」)/二酸化珪素(日産化学工業(株)製「スノーテックスO」)=1/2(重量比)を水に分散させて乾燥後の重量で0.2g/m²塗布した。(これを裏PEラミ品と呼ぶ)

【0098】また、原紙のフェルト面(表面)側にコロナ放電処理を行い、溶融押出機を用いて、二酸化チタン10重量%及び微量の群青を含有した低密度ポリエチレンを樹脂厚40μmとなるように溶融押出コーティングし、光沢面からなる樹脂層を形成した(この面をオモテ面と呼ぶ)。オモテ面のポリエチレン被覆面にコロナ放電処理した後、ゼラチン下塗りを乾燥後の重量で0.1g/m²塗布した。

【0099】(2) 下塗り層液の調液

膨油性合成雲母「ME100」(コープケミカル社製)2.5重量部に対して水97.5重量部を加え、ダイナミルで分散を行った。これを40℃のゼラチンの5重量%水溶液200g中に添加し、30分間攪拌し、下記界面活性剤-1(5重量%)20ccを加えて下塗り層液とした。

【0100】

【化13】

*40

ル20部に溶解させた後これにアルキルナフタレン(高沸点溶媒)20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、キシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの1/3付加物20部を添加して均一に攪拌し、A液を調製した。

②B液

50

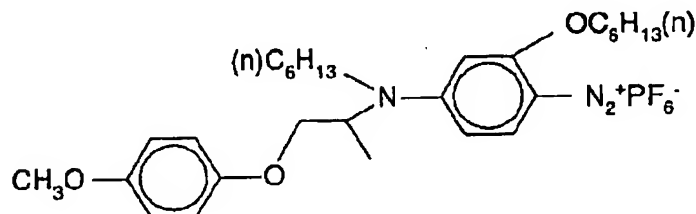
フタル化ゼラチン6重量%水溶液54部にドデシルスルホン酸ナトリウム2重量%水溶液2部を添加してB液を調製した。

【0102】B液にA液を加え、ホモジナイザーを用いて乳化分散し、乳化分散液を得た。得られた乳化分散液に水68部を加え、混合して均一にした後、該混合液を攪拌しながら50℃に加熱し、マイクロカプセルの平均粒子径が1.2μmとなるようにカプセル化反応を3時間行わせてカプセル液を得た。

【0103】＜顕色剤乳化分散液の調製＞1. 1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン(顕色剤)2.5部、トリクレジルホスフェート0.3部及びマレイン酸ジエチル0.1部を酢酸エチル10部中に溶解させた。得られた溶液を、ゼラチンの6重量%水溶液20部及び2重量%のドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液2部を混合した溶液に投入し、ホモジナイザーを使用して10分間乳化し、乳化分散液を得た。

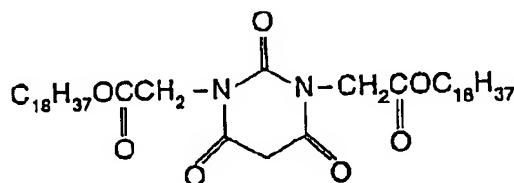
【0104】＜塗布液の調製＞先に調製した電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液にSBRラテックス(住友ノーガタック社製;「SN-307」)をカプセル固形分に対し40重量%添加し、その後前記電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液に対し重量比で1/4となるように混合して、シアン層用塗布液を得た。

ジアゾ化合物(1)



【0107】＜カプラー乳化分散液の調製＞下記構造式で示されるカプラー(1)2部、1,2,3-トリフェニルグアニジン2部、トリクレジルホスフェート0.3部及びマレイン酸ジエチル0.1部を酢酸エチル10部中に溶解した。得られた溶液を、ゼラチンの6重量%水溶液中に投入した後、ホモジナイザーを用いて10分間乳化し、乳化分散液を得た。

カプラー(1)



【0109】＜塗布液の調製＞先に調製したジアゾ化合物を含有するカプセル液にSBRラテックス(住友ノーガタック社製;「SN-307」)をカプセル固形分に対し40重量%添加し、その後カプラー乳化液をジアゾ化合物を含有するカプセル液に対し重量比で3/2とな

【0105】(4)マゼンタ感熱記録層液の調製
＜ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製＞下記構造式で示されるジアゾ化合物(1)(365nmの波長の光で分解)2.0部を酢酸エチル20部に溶解した後、更にアルキルナフタレン20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液にキシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパン1/3の付加物(カプセル壁剤)15部を添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチンの6重量%水溶液54部とドデシルスルホン酸ナトリウムの2重量%水溶液2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを使用して乳化分散した。得られた乳化分散液に水68部を加えて均一に混合し、攪拌しながら40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径が1.2μmとなるように3時間カプセル化反応を行わせてカプセル溶液を得た。

【0106】

【化14】

※溶液20部とドデシルスルホン酸ナトリウム2重量%の水溶液2部を混合した水溶液中に投入した後、ホモジナイザーを用いて10分間乳化し、乳化分散液を得た。

【0108】

【化15】

るように混合して、マゼンタ層用塗布液を得た。

【0110】(5)イエロー感熱記録層液の調製

＜ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製＞2,5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート(ジアゾ化合物:420nm

の波長の光で分解) 3. 0部を酢酸エチル20部に溶解した後、これに高沸点溶媒としてアルキルナフタレン20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、カプセル壁剤としてキシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの1/3付加物を15部添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチンの6重量%水溶液54部とドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを使用して乳化分散した。得られた乳化分散液に水68部を加え、均一に混合した溶液を更に攪拌しながら40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径1.3μmとなるように3時間カプセル化反応を行わせカプセル溶液を得た。

【0111】<カプラー乳化分散液の調製>2-クロロ-5-(3-(2,4-ジ-tert-ペンチル)フェノキシプロピルアミノ)アセトアセトアニリド2部、1,2,3-トリフェニルグアニジン1部、トリクレジルホスフェート0.3部及びマレイン酸ジエチル0.1部を酢酸エチル10部中に溶解し、ゼラチンの6重量%水溶液20部とドデシルスルホン酸ナトリウムの2重量%水溶液2部を混合した水溶液中に投入し、ホモジナイザーを使用して10分間乳化し、乳化分散液を得た。

【0112】<塗布液の調製>先に調製したカプラー乳化分散液をジアゾ化合物を含有するカプセル液に対し重量比で3/2となるように混合して、イエロー層用塗布液を得た。

【0113】(6) 中間層液の調製

ゼラチン(新田ゼラチン株式会社製;商品名「#750」)15重量%水溶液10部にポリアクリル酸(日本純薬株式会社製;商品名「ジュリマーAC-10L」)の15重量%水溶液3重量部を加えて均一に混合し、中間層液を得た。

【0114】(7) 光透過率調整層塗液の調製

下記に示す化合物(A)1.5部、還元剤としてR-6*

(8) 保護層液の調製

EP130(7重量%)

水

セロゾール524(30重量%)

バリファインBF21F分散液(20重量%)

界面活性剤-1(2重量%)

界面活性剤-2(5重量%)

ただし、「EP130」は電気化学工業社製のドデシル変性ポリビニルアルコール、「セロゾール524」は中京油脂製のカルナバワックス、「バリファインBF21F」は堺化学工業社製の硫酸バリウム超微粒子である。なお、上記「界面活性剤-2」は下記構造式で示される。

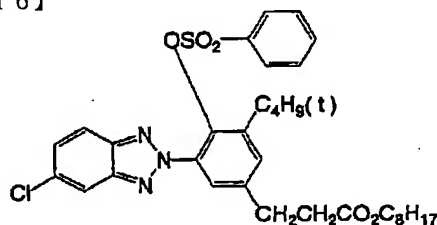
【0117】

【化17】

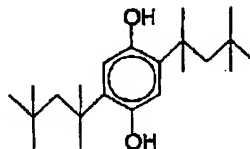
*を0.5部、酢酸エチル6.0部及び磷酸トリクレジル0.8部と混合し、十分に溶解した。カプセル壁剤としてキシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパン(75%酢酸エチル溶液:武田薬品社製;「タケネートD110N」)3.0部をこの溶液に添加し、均一になるように攪拌した。8重量%のカルボキシ変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製;「KL-318」)水溶液29.7部を用意し、先の溶液に添加し、ホモジナイザーにて乳化分散を行った。得られた乳化液を40部のイオン交換水に添加し40℃で3時間攪拌し、カプセル化反応を行わせた。この後、7.0部のイオン交換樹脂「アンバーライトMB-03」(オルガノ社製)を添加してさらに1時間攪拌を行った。このようにして目的の塗布液を調製した。カプセルの平均粒径は0.35μmであった。

【0115】

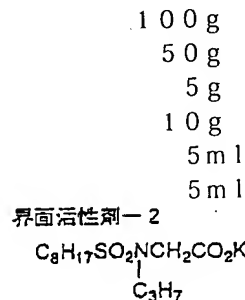
【化16】



R-6



【0116】



【0118】(9) 感熱記録材料の作製

ポリエチレンでラミネートした紙支持体のオモテ面に、支持体から順に、下塗り層液、シアン感熱記録層液、中間層液、マゼンタ感熱記録層液、中間層液、イエロー感熱記録層液、光透過率調整層液、および保護層液となる

47

ように多層に塗布し、乾燥して多色感熱記録材料100を得た。塗布量は、乾燥後の固形分換算で、支持体側から順次下塗り層が1.0 g/m²、シアン感熱記録層が6.1 g/m²、中間層が1.0 g/m²、マゼンタ感熱記録層が7.8 g/m²、中間層が1.0 g/m²、*

〔実施例2〕

〔保護層塗液の調液〕

EP130 (7重量%)	100 g
水	52 g
セロゾール524 (30重量%)	5 g
バリファイン BF21F分散液 (20重量%)	5 g
スノーテックスC (20重量%)	5 g
(コロイダルシリカ分散物; 日産化学社製)	
界面活性剤-1 (2重量%)	10 ml
界面活性剤-2 (5重量%)	10 ml
サーフロンS131 (30重量%)	1.5 g
(フッ素系界面活性剤; 旭硝子社製)	

保護層塗液を上記の組成とした他は、実施例1と同様に ※【0120】
して感熱記録材料を作製した。 ※

実施例3

〔保護層塗液の調液〕

EP130 (7重量%)	100 g
水	50 g
セロゾール524 (30重量%)	5 g
ステアリン酸亜鉛 (21重量%)	5 g
バリファインBF21F分散液 (20重量%)	10 g
界面活性剤-1 (2重量%)	5 ml
界面活性剤-2 (5重量%)	5 ml
サーフロンS-131 (30重量%)	1.5 g

保護層塗液を上記の組成とした他は、実施例1と同様に 30★1分散液を添加しない他は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

【0121】実施例4

実施例1において、保護層用塗液にバリファインBF2★

比較例1

〔保護層塗液の調液〕

PVA217 (7重量%)	100 g
水	0.9 g
界面活性剤-1 (2重量%)	10 ml
界面活性剤-2 (5重量%)	5 ml
ME313 (3重量%)	20.0 g
(フッ素オイル; ダイキン社製)	
カオリン分散物 (20重量%)	10.0 g
(平均粒径; 1.3 μm)	
ステアリン酸亜鉛 (20.5重量%)	5.0 g

保護層塗液を上記のように変えた他は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

【0123】比較例2

比較例1において、カオリン分散物を添加しない他は、比較例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

【0124】比較例3

48

*イエロー感熱記録層が7.2 g/m²、光透過率調整層が1.5 g/m²、および保護層が1.2 g/m²とした。

【0119】

【0122】

実施例1の保護層液の調液において、セロゾール524を添加しない他は、同様にして感熱記録材料を作製した。

【0125】実施例及び比較例で得られた各々の感熱記録材料に対して、下記評価方法により評価を行った。

50 【0126】<評価方法>

〔給紙性〕富士写真フイルム(株)製ビデオ/デジタルプリンター「NC-5」にて連続100枚プリントした。この際に複数枚の同時給紙のような給紙不良が発生した回数をカウントした。数字の少ない方が給紙性が良好である。

〔光沢性〕富士写真フイルム(株)製デジタルプリンター「NC-300D」にてグレー印字プリントを行い、未印字部と印字部について、スガ試験機(株)製デジタル変角光沢度計「UGV-5D」にて20°の入射角で測定した。数字の大きい方が光沢性が良好である。

〔対ヘッド動摩擦係数〕ゴム硬度60度、長さ30cmのプラテンロールと、長さ30cmの感熱記録ヘッドを用い、ヘッド圧7kg/cmでA4サイズのサンプルを縦方向に搬送し、Dmin~Dmaxまでの階調印字を行った。その時のプラテンロールのトルクを測定し、これを動摩擦係数に換算した。動摩擦係数の最大値を示し*

*た。

〔表面粗さ(Ra)〕前に説明した装置を用いて、同じ方法を用いて測定した。

〔耐傷性〕ビデオ/デジタルプリンター「NC-5」にて印字したプリント表面の傷の本数を目視評価した。数値はプリント5枚についての1枚当たりの平均傷本数である。

〔ヘッドカス付着〕感熱ヘッドに付着した汚れを目視で評価した。汚れが全くないものを○、わずかに汚れが認められるものを△、汚れが著しいものを×と評価した。

【0127】評価結果を表2に示す。なお、表中、表面粗さ(Ra)の欄中の「未印画部」は、印画する前の感熱記録材料の表面粗さを示すものである。

【0128】

〔表2〕

	給紙不良 発生回数	光沢度(%)		対ヘッド 動摩擦係数	表面粗さ(Ra)		ヘッド カス付着
		未印字部	印字部		未印画部	印画部	
実施例1	0	24.5	41.2	0.18	0.85	0.68	○
実施例2	0	22.5	40.8	0.08	0.79	0.65	○
実施例3	0	24.0	40.5	0.12	0.80	0.63	○
実施例4	0	25.5	43.4	0.14	0.82	0.66	○
比較例1	0	3.2	12.1	0.22	1.25	0.95	△×
比較例2	3	5.8	16.5	0.32	1.18	0.92	×
比較例3	3	6.0	18.2	0.35	1.20	0.90	×

【0129】実施例1ないし4の感熱記録材料の表面粗さは、印字後についてはすべて0.7μm以下であるに対し、比較例1ないし3のものは、印字後は0.7μmを越えていることが分かる。またすべての実施例の感熱記録材料においては、給紙不良は発生しておらず給紙性は良好であり、また、光沢性も良好で、特に印画部の光沢性が大きい点が特徴的である。また対ヘッド摩擦係数は比較例に比べ著しく小さく、そのため、走行性も良好であった。さらに対ヘッド摩擦係数が小さいことに基づき、耐摩擦性(印字時の感熱ヘッドとの摩擦)も良好で、印字時異音が発生したり、印字位置ズレが発生することもない。ヘッドカス付着については、いずれの実施例も汚れは全く付着しなかった。これに対し、比較例1~3の感熱記録材料は、印字部の光沢度も低く、さらに対ヘッド動摩擦係数が大きく、ヘッドへのカスの付

着が大きかった。また耐傷性については、実施例1~4では発生しないのに対して、比較例では発生が認められた。

【0130】

〔発明の効果〕以上のように本発明によれば、本発明の感熱記録材料は光沢性が優れ、特に印字部の光沢性が良好であることが特徴的である。また、本発明の感熱記録材料は印字時の対ヘッド特性に優れている。すなわち、本発明の感熱記録材料は対ヘッド摩擦係数が小さく、走行性が良好であり、また感熱記録ヘッドとの耐摩擦性、潤滑性、耐傷性に優れ、印字時異音が発生したり、印字位置ズレが発生することもない。さらにカス付着により印字ヘッドが汚れることもない。また、本発明の感熱記録材料が透明タイプの場合には、透明性にも優れている。